SPECIFISCHE GEWICHTE, SPECIFISCHE WÄRMEN UND LÖSUNGSWÄRMEN ÜBERSÄTTIGTER SALZLÖSUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

KARL BINDEL.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Ueber specifische Gewichte, specifische Wärmen und Lösungswärmen von Salzlösungen existirt eine Reihe von älteren Beobachtungen.[1]) Doch erstrecken sich dieselben fast nur auf verdünntere Lösungen und sind meines Wissens äusserst selten auf sehr concentrirte und übersättigte Lösungen ausgedehnt worden.

Deshalb unternahm ich auf Anregung meines hochgeschätzten Lehrers, des Herrn Prof. E. Wiedemann, eine Reihe von Bestimmungen dieser physikalischen Constanten für übersättigte Salzlösungen.

Zu diesem Zwecke musste ich zunächst Lösungen einer Reihe von Salzen herstellen und untersuchen, wie lange sich

1) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. **11.** p. 304. 1819. Andrews, Pogg. Ann. **66.** 1845. Frankenheim, Pogg. Ann. **39.** p. 378. 1836. Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **33.** p. 437. 1851. Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **49.** p. 32. 1857. Lecoq de Boisbandrau, Ann. de chim. et de phys. (4) **9.** p. 183. 1866; (4) **18.** p. 246. 1869. Ch. Tomlinson, Proc. Lond. Roy. Soc. **16.** p. 403. 1868. Schüller, Pogg. Ann. **136.** p. 70 und p. 235. 1869. Marignac, Arch. des sc. phys. de Genève (2) **217.** 1870. Marignac, Ann. de chim. et de phys. (5) **8.** p. 410. 1876. Thomsen, Pogg. Ann. **142.** p. 337. 1871. D. Page und A. D. Reightley, Jahresb. f. Chemie. p. 25. 1872. Winkelmann, Pogg. Ann. **149.** p. 1 und 492. 1873. De Coppet, Compt. rend. **74.** p. 328. 1872. J. M. Thomson, Zeitsch. f. Kryst. **6.** p. 94. Beibl. **6.** 1882. p. 179. C. de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (6) **20.** p. 538. J. Jeannel, Zeitschr. f. Chem. 1866. p. 100 und Compt. rend. **62.** p. 37. 1876. Gernez, Ann. scien. de l'école norm. **2.** t. 7. 1878; Beibl. **2.** p. 241. 1878. J. M. Thomson und W. P. Bloxam, Journ. Chem. Soc. **41.** p. 379. 1882; Beibl. **8.** p. 759. 1884. S. U. Pickering, Chem. News **47.** p. 85. 1883; Beibl. **7.** p. 661. 1883. H. de Chatelier, Compt. rend. **96.** p. 1056. 1883; Beibl. **7.** p. 516. 1883. C. Bender, Wied. Ann. **22.** p. 187. 1884. Blümcke, Wied. Ann. **23.** p. 161. 1884. E. Wiedemann, Wied. Ann. **18.** p. 608. 1885. Nicol, Phil. mag. of Britt. Assoc. **22.** p. 502. 1886. Tilden, Rep. Brit. Ass. p 436. 1886. Lüdeking, Wied. Ann. **27.** p. 72. 1886.

dieselben in dem Zustande der Uebersättigung erhalten, da die Messungen immer erst angestellt werden konnten, wenn ein vollkommener Ausgleich ihrer Temperaturen mit derjenigen der Umgebung eingetreten war.

Auf die Fähigkeit, haltbare übersättigte Lösungen zu bilden, habe ich folgende 21 Salze untersucht, die ich aus den von Gernez in seinen „Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées" aufgezählten Körpern auswählte. Dieselben wurden theils von Th. Schuchardt in Görlitz, theils von Kahlbaum in Berlin bezogen. Es waren: Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Bariumnitrat, Bleinitrat, Ammoniakalaun, Kalialaun, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumchlorid, Bariumchlorid, Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Kaliumdichromat, Borax, Natriumacetat, Weinstein und Brechweinstein.

Diese Salze wurden in nummerirten Glaskölbchen (Fig. 1 a) gelöst, welche aus Reagircylindern hergestellt und in einen dünnen Hals ausgezogen waren. Die Kölbchen hatten einen Inhalt von ungefähr 50 Cubikcentimentern und wogen circa 10 Gramm.

In dieselben wurden abgewogene Salzmengen, wie sie nach den Landolt'schen Tabellen gesättigten Lösungen bei 40, 60, 80 und 90° entsprachen, zusammen mit der erforderlichen Quantität des Lösungswassers gebracht. Nachdem die Kölbchen mit diesen concentrirten Lösungen 2—3 Stunden in siedendem Wasser aufbewahrt waren, wurden sie zugeschmolzen und abermals längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Ich erlaube mir, die bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen mitzutheilen, da dieselben die Herstellung übersättigter Lösungen wesentlich erleichtern dürften.

1. Bei langsamerem Erwärmen der Kolben bis zum Sieden des Wassers gelang mir die Herstellung haltbarer übersättigter Lösungen leichter als bei raschem Erhitzen.

2. Die Kolben wurden möglichst weit gefüllt, so dass nur der zur Ausdehnung der Lösung nöthige Raum frei blieb.

3. Die Kolben waren durch einen Verschluss von reiner Baumwolle vor dem Eindringen fremder Körper geschützt.

4. Kolben mit (wasserfreien) entwässerten Salzen, z. B. Magnesiumsulfat, mussten beim Aufgiessen des Wassers aussen

mit warmem Wasser umgeben werden, um das infolge der beträchtlichen Wärmeentwicklung alsbald eintretende Zersprengen des Glases zu verhindern.

5. Während der Aufbewahrung der Lösung in siedendem Wasser musste der Kolben möglichst oft geschüttelt werden, um jede Spur eines Krystalles zur Lösung zu bringen und das Ansetzen derselben an den Wänden zu verhindern.

6. Das Abschmelzen des Halses wurde erst vorgenommen, wenn ich hinreichend überzeugt war, dass alle Luft aus dem Kolben verdrängt war.

Diese Vorsichtsmaassregeln sind theils darin begründet, dass, wie bekannt, das Eindringen isomorpher Krystalle die alsbaldige Krystallisation der Lösung veranlasst, theils darin, dass bei zu rascher Dampfentwicklung an der Oberfläche der Lösung die obere Schichte stark concentrirt und dort gleichzeitig eine grosse Wärmemenge verbraucht wird. Kühlt sich dann eine Stelle an der Oberfläche unter den Uebersättigungspunkt ab, so beginnt die Ausscheidung der Krystalle. Die Oberfläche ist deshalb möglichst klein zu wählen.

7. War es in einem Kolben nicht gelungen, eine haltbare übersättigte Lösung zu gewinnen, war also trotz aller Vorsichtsmaassregeln nach kurzer Zeit Krystallisation eingetreten, so blieben meist auch alle weiteren Bemühungen mit dem gleichen Kolben resultatlos. Entweder besassen die aus concentrirter Lösung bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Krystalle, wie das schon Haidinger[1]) gefunden, eine viel geringere Löslichkeit, oder es entwickelten sich, wie das beim Kupfersulfat der Fall ist, Krystalle von so beträchtlicher Grösse, dass ihre wiederholte Lösung zu umständlich war.

8. Bei der Abkühlung der Kolben, welche mit Weinsteinlösungen gefüllt waren, wurde eine Ausdehnung beobachtet, so dass diejenigen Kolben, welche der Ausdehnung nicht genügend Raum boten, zersprangen.

Wenn mir die Herstellung übersättigter Lösungen der gewählten 21 Salze übereinstimmend mit den Angaben von Gernez auch gelang, so war doch die Dauer ihrer Haltbar-

1) Haidinger, Pogg. Ann. **6.** p. 191. 1826.

keit, auf die es bei meinen Versuchen nicht minder ankam, eine sehr verschiedene.

Brechweinstein, Kupfersulfat, Kaliumdichromat, Ammoniumsulfat krystallisirten schon nach kurzer Zeit aus, ebenso Zinksulfat und Bariumchlorid; bei höheren Concentrationen Natriumchlorat und alle Nitrate mit Ausnahme von Bleinitrat lösten sich trotz dreistündigem Erhitzen auf 100° nicht vollständig, so dass wohl die in den Landolt'schen Tabellen mitgetheilten Zahlen hinsichtlich der sehr concentrirten Lösungen dieser Substanzen eine etwas zu grosse Löslichkeit angeben. Weniger concentrirte Lösungen glaubte ich nicht zur Untersuchung stellen zu sollen; ich schloss desshalb auch diese Salze aus meinen Betrachtungen aus.

Wenn im Vergleich mit diesen Beobachtungen constatirt werden muss, dass Gernez's Lösungen längere Haltbarkeit zeigten, so ist der Grund hierfür wohl darin zu suchen, dass er mit viel kleineren Mengen operirte, ein Umstand, der bekanntlich die Wahrscheinlichkeit der Krystallisation sehr verringert. Um den Einfluss der Beobachtungsfehler auf das Resultat der Messungen nicht allzu gross zu machen, hielt ich es aber für angezeigt, nicht unter ein anzuwendendes Volumen von 50 ccm herabzugehen.

Von den übrigen Salzen: Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumchlorat, Bleinitrat, Natriumacetat, Natriumtetraborat und den beiden Alaunen liessen sich mitunter selbst sehr concentrirte Lösungen tagelang aufbewahren. Auch ist dabei zu bemerken, dass die wasserfrei krystallisirenden Salze Kaliumchlorat, Kaliumsulfat und Bleinitrat gleichfalls die Fähigkeit besitzen, übersättigte Lösungen zu bilden, was bis jetzt nur für Chlorkalium und Chlornatrium nachgewiesen wurde.[1])

Wenn ich endlich die beiden Alaune in meine Untersuchungen mit einzog, obgleich eine partielle Dissociation derselben in dieser stark concentrirten Lösung nicht mehr in Zweifel gezogen wird, so geschah dies in der Hoffnung, an Discontinuitäten in den Curven irgend welche Anomalie für diese Salze zu erkennen.

---

1) D. Page u. A. D. Reightley, Jahresbericht für Chemie. 1872. p. 25. C. Bender, Wied. Ann. **22.** p. 187. 1884.

Die Temperaturen dieser Lösungen konnten zuweilen ganz bedeutend erniedrigt werden, ohne dass eine Ausscheidung der Krystalle beobachtet wurde. So blieben bei 80° gesättigte Boraxlösungen, ebenso bei 90—100° gesättigte Ammoniaklösungen selbst bei —15° ganz klar, während Kalialaun die merkwürdige Erscheinung zeigte, bei dieser Temperatur reines Eis auszuscheiden. Da diese Eisnadeln bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verschwanden, so ist damit zugleich ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Annahme gegeben, dass sich beim Gefrieren der Salzlösungen nicht Eis und Salz zusammen, sondern reines Eis ausscheidet.[1])

Nachdem so die Auswahl unter den Salzen zu den eigentlichen, messenden Versuchen getroffen war, wurden die Lösungen in oben geschilderter Weise hergestellt. Die Mengenverhältnisse von Salz und Wasser ergeben sich dabei aus folgenden Wägungen, die auf 0,1 Milligramm genau waren:

War das Gewicht des Kölbchens k, des Salzes s, des Wassers w, des abgeschmolzenen Halses h, des Kolbens mit Lösung P, so folgte zur Controle hieraus $P = k + s + w - h$, und Glas $(k - h)$, Salz (s) und Wasser (w) waren ihrem Gewichte nach vollständig bestimmt. Infolge der Verdampfung des Wassers während der Herstellung der Lösung änderte sich die Concentration verschwindend wenig; besondere Versuche ergaben einen Gewichtsverlust von nur 0,02% des Lösungsmittels. Doch wurde derselbe bei den Wägungen berücksichtigt.

Die Sättigungspunkte wurden, soweit sie in den Landolt'schen Tabellen angegeben sind, diesen entnommen, die übrigen interpolirt und neben dem Salzgehalt, welcher stets in Prozenten der Lösung berechnet worden (1 Theil Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung), in die Tabellen eingetragen.

Methoden.

Die von mir zu den Messungen specifischer Gewichte, specifischer Wärmen und Lösungswärmen angewandten Methoden waren folgende:

1) Rüdorff, Pogg. Ann. **114.** p. 63. 1861 und **116.** p. 55. 1862. Fritzsche, Pet. Ak. Bull. **6.** p. 385 und 495. 1863. Kries, Schweigg. Journ. **11.** p. 26.

A. Specifische Gewichte. Ich füllte einen Kolben, dessen Hals ich, wie Fig. 1 b zeigt, in eine längere, enge Röhre ausgezogen, mit entsprechend abgeschätzten Gewichtsmengen, so dass nach Herstellung der Lösung das Niveau in dieser Röhre z. B. bei *B* stand. Nachdem dasselbe bezeichnet war, brach ich die bei *A* ausgezogene Spitze ab, entleerte den Kolben und füllte ihn mit ausgekochtem, destillirtem Wasser bis zur Marke *B*. Nach abermaligem Wägen waren alle Daten zur Berechnung des specifischen Gewichts gegeben. Denn war das Gewicht des Glases g, der Lösung p, des Kolbens mit Wasser q, so folgte hieraus das spec. Gewicht s der Lösung:

$$s = \frac{p}{q - p}.$$

Diese specifischen Gewichte beziehen sich, da die Kolben für beide Beobachtungen der Niveaus längere Zeit in Wasser von bestimmter Temperatur, die constant erhalten wurde, aufgestellt waren, selbstredend auf Wasser von dieser Temperatur, die auch in den Tabellen angegeben ist. Eine Reduktion der specifischen Gewichte mit Beziehung auf Wasser von 4° konnte umgangen werden.

Die von mir nach dieser Methode erhaltenen Werthe stimmen sehr befriedigend mit anderweitig gefundenen überein. So gibt Thomsen[1]) für eine Lösung von essigsaurem Natron in 20 Molecülen Wasser das specifische Gewicht 1,0993 an, während ich 1,0985 fand mit einem Unterschiede von $d = 0{,}0_38$, der für die Berechnung der Molecularvolumina vollständig belanglos ist. Nicol's[1]) Angabe des specifischen Gewichts der Kaliumchloratlösung in 100 Mol. Wasser $s = 1{,}0412$ bei 20° stimmt fast genau mit meinem Resultate $s = 1{,}0418$ bei 15° überein. Weiter haben als specifische Gewichte der Natriumacetatlösungen von beigesetzem Prozentgehalt gefunden:

Gerlach[2])	Franz[2])	Bindel
1,047 (9%)	1,0538 (10%)	1,0442 (8,4%)
1,096 (18%)	1,1074 (20%)	1,0985 (18,6%)
1,1305 (24%)	1,1374 (25%)	1,1316 (23,3%)
1,167 (30%)	1,1706 (30%)	1,1718 (31,3%)

Auch diese Resultate stimmen sehr befriedigend überein.

1) Thomsen, Thermochem. Untersuch. I. Leipzig 1882.
2) Siehe Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie. 1888. 3. Heft.

B. Specifische Wärmen. Zur Messung der specifischen Wärmen bediente ich mich des von Wüllner verbesserten Kopp'schen Verfahrens, indem ich durch eine möglichst rasche Ueberführung der Kolben aus dem Quecksilberbade in das Calorimeter und durch Einführung der die Strahlung eliminirenden Correctionsglieder die Nachtheile dieser Methode auf ein Minimum zu reduciren suchte.

Um in dem zur Erwärmung dienenden Quecksilberbade eine bestimmte Temperatur D zu erhalten, tauchte ich dasselbe in ein Oelbad, stellte das Ganze auf Sand und umgab dieses Wärmereservoir mit einer circa 5 cm dicken Baumwollschicht. Bei geeigneter Regulirung der zur Erhitzung des Sandbades dienenden Flamme gelang es mir, im Quecksilberbade eine beliebige Temperatur herzustellen und dieselbe stundenlang constant zu erhalten. Bei meinen Versuchen konnte ich wohl nach $^1/_4$stündigem Verbleiben des Kolbens im Bade annehmen, dass ein Ausgleich der Temperatur eingetreten war. Das verwendete Calorimeter war aus dünnstem Messingblech verfertigt, hatte ovalen Querschnitt und bei circa 250 ccm Inhalt ein Gewicht von nahezu 12 g. Es stand auf einer Pappscheibe mit 3 Korkspitzen in einem grösseren Messingcylinder, der seinerseits wiederum auf 3 Spitzen in einem doppelwandigen Cylinder von 20 cm Durchmesser und 25 cm Höhe aufgestellt war. Dieser grössere Messingcylinder fasste in seinen Zwischenwänden und Doppelboden mehrere Liter Wasser und war nach allen Seiten mit einer fingerdicken Filzschicht umgeben. Der Wasserwerth von Calorimeter und Rührer (dieser aus Kupfer und mit Ausschnitten versehen für Kolben und Thermometer) wurde anfänglich zu 3,229 g bestimmt, die allmählich eintretenden Gewichtsverluste aber stets berücksichtigt. Die Bestimmung der Wasserwerthe des Thermometers, der specifischen Wärmen von Glas, Messing und Kupfer geschah nach der Mischungsmethode, wie sie Kohlrausch in seinem „Leitfaden für praktische Physik“ angegeben hat. Das zu den calorimetrischen Messungen benutzte Thermometer war im Intervall von $10-30^0$ in Zwanzigstel Grade getheilt, so dass bei einiger Uebung mit der Lupe leicht $^1/_{200}{}^0$ abgelesen werden konnte. Dieses von Glasbläser Hildebrandt in Erlangen hergestellte Thermometer zeigte beim Vergleich mit einem als

richtig befundenen Normalthermometer eine constante Differenz von + 0,04°. Da das Normalthermometer im Quecksilberbade benutzt wurde, so musste diese Correctur stets berücksichtigt werden. Der Rührer wurde durch geeignete Vorrichtung von aussen in Bewegung gesetzt.

Der Gang der Versuche war folgender:

Während der Kolben im Quecksilberbade auf eine bestimmte Temperatur gebracht wurde, wurde im Calorimeter eine bestimmte Wassermenge abgewogen, deren Temperatur um ungefähr ebensoviel unter derjenigen der Calorimeterumhüllung lag, als die durch einen Vorversuch bestimmte Endtemperatur sich darüber erhob. (Rumford'scher Kunstgriff.) Nachdem 6 — 10 Ablesungen von 30 zu 30 Secunden gemacht waren, wurde der Kolben, nachdem seine Temperatur im letzten Momente nochmals abgelesen war, aus dem daneben befindlichen nur durch eine Strohmatte getrennten Quecksilberbade rasch in das Calorimeter gebracht und der Gang des Thermometers abermals von 30 zu 30 Secunden beobachtet, bis nach dem Ueberschreiten des Maximums die Temperaturabnahme constant geworden. Während der Notirung sämmtlicher Ablesungen war der Rührer in gleichmässige Bewegung versetzt.

Bedeutet π den Wasserwert des Kolbens, p das Gewicht der Lösung, ϑ die Anfangstemperatur des Kolbens, τ_0 die Anfangstemperatur des Wassers, t die gemeinschtliche Endtemperatur, H den Gesammtwasserwerth von Wasser, Calorimeter, Thermometer und Rührer, so lässt sich nach Kopp[1]) die specifische Wärme c der Lösung aus folgender Gleichung berechnen:

$$(\pi + pc)\left\{\vartheta - t - \frac{v'}{\tau'' - \tau'} \cdot \left[\sum_1^{n-1} \tau + \frac{\tau_n + \tau_0}{2} - n\tau'\right]\right\} =$$

$$H \cdot \left\{t - \tau_0 + \frac{v' - v}{\tau'' - \tau'} \cdot \left[\sum_1^{n-1} \tau + \frac{\tau_n + \tau_0}{2} - n\tau'\right] + nv\right\}.$$

Diese Methode, welche bei mässigem Erwärmen der Kolben vor ihrer Einführung in das Quecksilberbad verhältnissmässig wenig Zeit beansprucht, zeigte sich vollständig zuverlässig.

1) Siehe Wüllner's Experimentalphysik 3.

Ein Beweis dafür ist, dass die mit Hülfe derselben gewonnenen Resultate mit denen Thomsen's recht gut übereinstimmen. Beispielsweise fand für eine Lösung von

	Thomsen	Bindel	Differenz
$MgSO_4 + 50\,H_2O$	0,857	0,857	0,000
$MgSO_4 + 20\,H_2O$	0,744	0,740	— 0,004
$Na_2CO_3 + 100\,H_2O$	0,933	0,934	+ 0,001

Schätze ich den grössten Fehler, der bei meinen Messungen möglich ist, auf den von Lüdeking[1]) angenommenen Gesammtfehler von 1,1% und setze Thomsen's Angaben als correct, so erreichen die Differenzen (0%, 0,5%, 0,1%) den von Lüdeking angenommenen Schätzungsfehler in keinem Falle.

C. Lösungswärme. Da es unmöglich ist, die Lösungswärmen bei der Bildung concentrirter und übersättigter Lösungen direct zu beobachten, theilte ich unter Zugrundelegung des thermochemischen Satzes, „dass die in einer Reihenfolge von Transformationen entwickelte Wärmemenge gleich ist der Summe der bei jeder einzelnen Transformation entwickelten Wärmemenge", den Prozess in 2 Theile, indem ich eine gleiche verdünnte Lösung auf doppelte Weise herstellte:

1. durch Zerdrücken der mit der übersättigten Lösung gefüllten Kolben in einem bestimmten Quantum Wasser;

2. durch Auflösen der gleichen Salzmenge in der Summe der zur Herstellung der übersättigten Lösung nöthigen und der bei 1 zur Verdünnung verwendeten Wassermengen.

Bezeichnet man die gesuchte Lösungswärme von 1 Molecül Salz in n Molecülen Wasser mit L, die Verdünnungswärme dieser übersättigten Lösung in m Molecülen Wasser mit V, die Lösungswärme von 1 Molecül Salz in $(m + n)$ Molecülen Wasser mit L_1, so entspricht obigem thermochemischem Satz die Gleichung

$$L + V = L_1,$$

und daraus ist die gesuchte Lösungswärme:

$$L = L_1 - V$$

zu berechnen. Man erhält also die Lösungswärme bei der Bildung übersättigter Salzlösungen, wenn man von der Lösungswärme des Salzes in einer grösseren Wassermenge diejenige

1) Lüdeking, Wied. Ann. 27. p. 72. 1886.

Verdünnungswärme abzieht, welche man erhält, wenn man die übersättigte Lösung mit dem Reste der Wassermenge verdünnt.

Um die specifische Wärme der verdünnten Lösung nicht für jeden Versuch von neuem bestimmen zu müssen, führte ich bei allen Versuchen mit demselben Salze den gleichen Endzustand herbei, so dass obige Grösse, für dasselbe Salz denselben Werth hatte. Bezeichnet man nun

die Temperatur des Salzes, bezw. der übersättigten Lösung mit t_a,
„ „ des Lösungsmittels „ t_b,
die gemeinschaftliche Endtemperatur „ t_c,
das Gewicht Salz bezw. übersättigter Lösung „ a,
„ „ Wasser im Calorimeter „ b,
den Wasserwerth von Calorimeter, Thermometer, Rührer und Kolben mit w,
die specifische Wärme der verdünnten Lösung „ c,
die Anzahl der gelösten Salzmolecüle a/M „ q

so besteht zwischen diesen Grössen und der bei der Lösung eines Molecüls Salz auftretenden Wärmetönung R die auch von Berthelot[1]) benutzte Relation:

$$R = \frac{[t_c - t_a]\cdot[(a+b)\cdot c + w] - [t_b - t_a]\cdot[b + w]}{q}.$$

Da der Zähler dieses Bruches sich für $t_b = t_a$, d. h. für den Fall, dass die Temperatur des Salzes, bezw. der übersättigten Lösung auch diejenige des Lösungsmittels ist, sich auf das erste Glied reducirt, die Formel auch nur unter dieser Voraussetzung in aller Strenge die wahre Wärmetönung eines Salzmolecüls für eine bestimmte Anfangstemperatur angibt, zertrümmerte ich den Kolben im Lösungsmittel erst dann, wenn durch längere Berührung beider ein Ausgleich der Temperaturen angenommen werden konnte. Dann reducirt sich obige Gleichung auf:

$$R = \frac{[(a+b)\cdot c + w]\cdot[t_c - t_a]}{q}.$$

Zur Bestimmung dieser Lösungswärmen wurde das Salz getrocknet, fein pulverisirt durch ein Seidensieb laufen gelassen und in beliebiger Quantität in einem vorher gewogenen Glaskölbchen, wie sie zu meinen Versuchen überhaupt benutzt wurden, abgewogen. Hierauf wurde das Kölbchen zugeschmolzen

1) Berthelot.

und mit der berechneten Wassermenge in's Calorimeter gebracht. Um nicht zu lange auf den Ausgleich der Temperaturen warten zu müssen, wurden die mit übersättigten Lösungen und auch mit reinem Salz gefüllten Kölbchen in grösserer Anzahl in einem mit dem zu verwendenden Wasser gefüllten Reservoir aufbewahrt.

Um die eintretende Temperaturdifferenz $(t_e - t_a)$ zu bestimmen, wurden die sehr dünnwandigen Kölbchen mit einem Messingstab, der gleichzeitig als Rührer diente, vorsichtig zerdrückt. Der Wasserwerth des Stabes war anfänglich 1,774 g und wurde bei jeder Versuchsreihe von neuem bestimmt. Eine Correction wegen der Strahlung und Ableitung anzubringen, war bei der Messung der Verdünnungswärmen nicht nöthig, da die Verdünnung fast eine augenblickliche war, und die Anfangstemperatur mit derjenigen der Umgebung übereinstimmte.

Dagegen war eine die Strahlung und Leitung betreffende Temperaturcorrection bei der Ermittelung der Lösungswärmen erforderlich, da diese Vorgänge trotz feinster Pulverisirung der Salze oft 1—1,5 Minuten in Anspruch nahmen. Zu diesem Zwecke wurde der Gang des Thermometers 4—5 mal je 30 Secunden vor der Lösung, je 30 Secunden während derselben und einige Male nach dem Maximum, das oft 30 Secunden constant blieb, beobachtet. Aus den der Lösung vorangehenden Beobachtungen liess sich die Temperatur im Moment des Zertrümmerns des Kolbens berechnen; die der Lösung folgenden Beobachtungen ergaben die während der Lösung in Abzug zu bringende Correction.

Um meine Versuchsanordnung zu prüfen, wiederholte ich auch hier eine Reihe von Bestimmungen von Lösungs- und Verdünnungswärmen, die Thomsen bereits ausgeführt hatte. Ich stelle die Versuchsresultate, wie sie Thomsen und ich bei 18° erhalten, im folgenden zusammen:

A. Lösungswärmen:	Thomsen	Bindel
$(MgSO_4 + 7\,H_2O) + 393\,H_2O$	— 3800	— 3819, — 3810 } — 3815
$NaCl + 100\,H_2O$	— 1180	— 1150, — 1166, — 1170 } — 1162
$NaNO_3 + 900\,H_2O$	— 5057, — 5028, — 5012 } — 5032	— 5020, — 5032 } — 5026

B. Verdünnungswärmen:	Thomsen	Bindel	
$[MgSO_4 + 20\,H_2O] + 30\,H_2O$	+ 279	+ 290	
$[NaCl + 10\,H_2O] + 40\,H_2O$	— 528	— 540 — 532	— 536
$[NaNO_3 + 6\,H_2O] + 19\,H_2O$	— 1131	— 1135 — 1120	— 1127

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass meine Resultate unter sich und auch denjenigen Thomsen's gegenüber nicht mehr differiren als die Werthe Thomsen's selbst. Solche Differenzen von diesem Betrag kommen aber bei den späteren theoretischen Betrachtungen überhaupt nicht mehr in Betracht.

Resultate.

Die für die specifischen Gewichte erhaltenen Resultate und eine Reihe sich daraus ableitender Werthe gibt die Tabelle I, Columne *E*. Nimmt man an, dass während der Lösung eine Contraction nicht eintritt, so lässt sich ein specifisches Gewicht berechnen. Bezeichnet man mit u und u' die Volumina Salz und Lösungsmittel, mit σ und σ' die zugehörigen specifischen Gewichte, so besteht zwischen dem specifischen Gewichte der Lösung s' und denjenigen ihrer Bestandtheile die Beziehung:

$$s' = \frac{u\sigma + u'\sigma}{u + u'}$$

oder, wenn das Lösungsmittel Wasser ist:

$$s' = \frac{u\sigma + u'}{u + u'}.$$

Löst man 1 Molecül Salz M in n Molecülen Wasser und bezeichnet mit a das specifische Gewicht des Salzes, so geht diese Formel über in:

$$s' = \frac{M + 18n}{\frac{M}{a} + 18a}.$$

Die so berechneten specifischen Gewichte sind in Columne *F* eingetragen.

Betrachtet man aber nicht die beobachteten specifischen Gewichte s in ihrer Abhängigkeit von der in der Lösung befindlichen Wassermenge 18 n, sondern die Quotienten der-

selben in das jeweilige Moleculargewicht der Lösung, das sogenannte Molecularvolumen der Lösung:

$$v = \frac{M + 18\,n}{s}$$

und setzt die Zahl der Wassermolecüle als Abscissen, das jeweilige Molecularvolumen als Ordinate, so erhält man die in Fig. 2 mit *I*, *II* etc. bezeichneten Curven der Molecularvolumina. Dieselben sind augenscheinlich fast gerade Linien. Die Gleichung derselben habe ich den Tabellen angefügt und auch den in Columne *K* eingesetzten Werthen der Molecularvolumina zu Grunde gelegt. Wenn im übrigen auch gerechte Zweifel hinsichtlich der Verwendbarkeit solcher Formeln über die gegebenen Grenzen hinaus obwalten, so habe ich doch durch Extrapolation das spec. Gewicht des wasserfreien, geschmolzenen Salzes berechnet und in Columne *A* unter a_1 eingesetzt. Die Bedeutung der übrigen Columnen dürfte aus den Ueberschriften leicht ersichtlich sein.

Tabelle I.

Formel, Moleculargewicht M. Spec. Gew. des festen wasserfr. Salzes a. Spec. Gew. des flüss. wasserfr. Salzes a_1	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen d. Lösung	Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist	n	Beobachtetes spec. Gewicht s	Berechnetes spec. Gewicht s'	Contraction $\frac{s}{s'}$	Molecularvolumen der Lösung v	Differenz gegen nH_2O β	Nach d. Interpol. berechn. Molecularvolumen v'	$v' - v$
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*	*L*
$MgSO_4$	11,8	—	50	1,1253[1])	1,0790	1,0429	906	+ 6	905	— 1
(14°)	27,0	20°	18	1,2657	1,2020	1,0530	351	+27	351	± 0
$M = 120$	29,4	30°	16	1,2877	1,2242	1,0519	317	+29	316	— 1
$a = 2{,}65$	30,8	40°	15	1,3024	1,2370	1,0529	299	+29	299	± 0
(Clarke)	33,9	50°	13	1,3375	1,2675	1,0553	265	+31	265	± 0
$a_1 = 3{,}05$	35,7	60°	12	1,3598	1,2860	1,0574	247	+31	247	± 0
	37,7	70°	11	1,3845	1,3072	1,0591	230	+32	230	± 0

$$v' = 17{,}32\,n + 39{,}32.$$

Bemerkungen. Das Salz wurde gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft, im Luftbad langsam auf 260° erhitzt, pulverisirt und so lange im Luftbad bei 260° aufbewahrt, bis nach der Abkühlung im Exsicator ein Gewichtsverlust nicht mehr constatirt werden konnte.

1) Thomsen's Beobachtungsresultat.

Formel, Molecular-gewicht M. Spec. Gew. des festen wasserfr. Salzes a. Spec. Gew. des flüss. wasserfr. Salzes a_1	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen d. Lösung	Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist	n	Beobachtetes spec. Gewicht s	Berechnetes spec. Gewicht s'	Contraction $\frac{s}{s'}$	Molecularvolumen der Lösung v	Differenz gegen nH_2O β	Nach d. Interpol. berechn. Molecularvolumen v'	$v'-v$
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*	*L*
$KClO_3$	6,37	17°	100	1,0418	1,0378	1,0039	1845	+45	1848	+ 3
(15°)	10,19	30°	60	1,0676	1,0618	1,0055	1126	+46	1126	± 0
$M = 122,5$	11,98	40°	50	1,0795	1,0734	1,0056	947	+47	947	± 0
$a = 2,331$	14,54	48°	40	1,0970	1,0905	1,0059	768	+48	768	± 0
(Clarke)	18,49	60°	30	1,1250	1,1180	1,0063	589	+49	589	± 0
$a_1 = 2,387$	25,39	75°	20	1,1777	1,1696	1,0070	410	+50	410	± 0

$$v' = 17,9175\,n + 51,325.$$

Bemerkungen. Nicol fand für $KClO_3 + 100\,H_2O$ $s = 1,0412$ bei 20°. Weitere Bestimmungen liegen nicht vor.

$Pb(NO_3)_2$	8,4	—	200	1,0771[1]	1,0694	1,0072	3650	+50	—	—
(18°)										
$M = 331$	37,9	25°	30	1,4854	1,4150	1,0498	586	+46	586	± 0
$a = 4,41$	42,3	40°	25	1,6045	1,4862	1,0796	487	+37	487	± 0
(Clarke)										
$a_1 = ?$	47,8	60°	20	1,6663	1,5868	1,0501	415	+55	415	± 0

$$v' = 0,55\,n^2 - 10,33\,n + 401,3.$$ (Grenzen 40—50% Salzgehalt.)

Bemerkungen. Thomsen gibt für $Pb(NO_3)_2 + 200\,H_2O$ $s = 1,0771$ an. Gerlach findet für die 35% Lösung, die concentrirteste, die er untersucht, $s = 1,409$.

$NaC_2H_3O_2$	8,35	—	50	1,0442	1,0278	1,0159	940	+40	940	± 0
(18°)										
$M = 82$	18,55	—	20	1,0985	1,0639	1,0090	402	+42	402	± 0
$a = 1,476$	23,30	—	15	1,1316	1,0816	1,0462	311	+41	312	+ 1
(Gerlach)										
$a_1 = 1,898$	31,30	40°	10	1,1718	1,1128	1,0530	224	+44	223	— 1

$$v' = 17,9444\,n + 43,18.$$

Bemerkungen. Thomsen, Gerlach und Franz haben eine Reihe von Beobachtungen gemacht. Ersterer ging bis zu 18% Salzgehalt, die beiden letzten bis zu 30% Salzgehalt. Leider sind mir ihre Resultate zu spät bekannt geworden.

1) Thomsen's Beobachtungsresultat.

Formel, Molecular-gewicht M. Spec. Gew. des festen wasserfr. Salzes a. Spec. Gew. des flüss. wasserfr. Salzes a_1	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen d. Lösung	Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist	n	Beobachtetes spec. Gewicht s	Berechnetes spec. Gewicht s'	Contraction $\frac{s}{s'}$	Molecularvolumen der Lösung v	Differenz gegen nH_2O β	Nach d. Interpol. berechn. Molecularvolumen v'	$v' - v$
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*	*L*
$NH_4Al(SO_4)_2$	5,85	17°	212	1,0570	1,0449	1,0116	3835	+19	3839	+ 4
(15°)	10,52	38°	112	1,0981	1,0837	1,0133	2052	+36	2051	— 1
$M = 237$	12,52	45°	92	1,1184	1,1013	1,0156	1693	+37	1693	± 0
$a = 1{,}624$	15,46	55°	72	1,1494	1,1281	1,0189	1334	+38	1336	+ 2
(kryst.)	20,21	65°	52	1,2010	1,1742	1,0228	977	+41	978	+ 1
(Clarke)	29,15	82°	32	1,3012	1,2724	1,0226	625	+49	620	— 5
$a_1 = 4{,}92$	37,44	93°	22	1,3898	1,3793	1,0077	456	+60	442	—14

$$v' = 17{,}883\, n + 48{,}155.$$

Bemerkungen. Es liegen nur Bestimmungen der specifischen Gewichte von 1—6 %-Lösungen von Gerlach vor. Da das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes nicht bekannt ist, so musste den Berechnungen der Columnen F und G dasjenige des krystallisirten Salzes zu Grunde gelegt werden.

$KAl(SO_4)_2$	6,33	16°	212	1,0650	1,0512	1,0131	3825	+ 9	3683	—
(16°)	11,35	35°	112	1,1204	1,0956	1,0227	2030	+14	1983	—47
$M = 258$	13,48	40°	92	1,1448	1,1157	1,0261	1672	+16	1643	—29
$a = 1{,}72$	16,60	50°	72	1,1826	1,1464	1,0316	1314	+18	1303	—11
(kryst.)	21,61	60°	52	1,2437	1,1993	1,0370	960	+24	962	+ 2
(Clarke)	30,94	80°	32	1,3476	1,2532	1,0754	619	+43	622	+ 3
$a_1 = 3{,}30$	39,45	88°	22	1,4357	1,4356	1,0000	456	+60	452	— 4

$$v' = 17{,}005\, n + 78{,}09. \quad \text{(Grenze 16—40 \% Salzgehalt.)}$$

Bemerkungen. Diese Resultate reihen sich an die von Gerlach für 1—13 %-Lösungen angegebenen specifischen Gewichte gut an. Der Berechnung der Columnen F und G ist vergleichshalber ebenfalls das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes zu Grunde gelegt.

Die zunächst sich ergebenden Resultate vorstehender Tabelle sind folgende:

1. Die durch Extrapolation aus den linearen Gleichungen berechneten specifischen Gewichte a_1 der wasserfreien, geschmolzenen Salze sind durchweg grösser als diejenigen der wasserfreien Salze in festem Aggregatzustande und zumeist in dem Fall, wo wahrscheinlich das Salz in der Lösung als Anhydrid enthalten ist: es deutet dies darauf, dass bei der Lösung auch das Salz eine ganz bedeutende Contraction erfährt.

2. Die Molecularvolumina der übersättigten Lösungen weichen von den Vol. der in Lösung befindlichen Wassermenge um Grössen ab, welche positiv sind, mit der Concentration wachsen und sich einem Maximum, dem Molecularvolumen des geschmolzenen, wasserfreien Salzes nähern. Die bei verdünnten Lösungen beobachtete Erscheinung.

3. Eine beachtenswerthe Uebereinstimmung zeigen die Molecularvolumina der einander entsprechenden Lösungen beider Alaune, wie auch ihre beiderseitigen Differenzen gegenüber dem Volumen des in Lösung befindlichen Wassers.

4. Das anormale Verhalten des Natriumacetats in Bezug auf das Ansteigen des Verhältnisses der gefundenen Dichtigkeit zur berechneten, wie es gewöhnlich bei wachsender Concentration beobachtet wird, entspricht dem sonstigen abweichenden Verhalten der Acetate. Die Thatsache, dass jenes Verhältniss bei beiden untersuchten Alaunen in den concentrirtesten Lösungen wiederum im Werthe sinkt, deutet auf besondere Vorgänge im Innern der stark übersättigten Lösungen der Doppelsalze hin. Darauf werde ich später zurückkommen.

Wie unter 2 erwähnt, nähern sich die Differenzen der Molecularvolumina der Salzlösung gegenüber dem Volumen der in Lösung befindlichen Wassermenge einer Grenze. Es hat nun Groshans[1]) auf eine andere Weise diesen Grenzwerth bestimmt, indem er nachwies, dass derselbe sich nahezu als Summe zweier Constanten betrachten lässt, deren eine der Basis, deren andere der Säure entspricht. Schliesst man aus den Volumen auf die Dichten, so ergibt sich das schon früher von Valson[2]) zunächst für sehr verdünnte Lösungen aufgestellte Gesetz der Moduln. Dasselbe sagt aus, dass bei

1) Groshans, Wied. Ann. **20.** p. 492. 1883.
2) Valson, Compt. rend. **73.** p. 441. 1871.

Lösungen, die auf 1 Liter Wasser ein Grammäquivalent Salz gelöst enthalten, die Unterschiede der specifischen Gewichte gleich sind für je 2 Lösungen, welche zwei bestimmte Basen, verbunden mit derselben Säure, oder welche 2 Säuren, verbunden mit derselben Basis, enthalten. Will man nach diesem Satze die Dichte einer Salzlösung finden, so addirt man zu einem Ausgangswerth zwei Zahlen, von denen die eine durch die Basis, die andere durch die Säure bestimmt ist. Diese Zahlen nennt Valson: „Moduln". Er geht von der Dichte $\partial = 1{,}015$ der Lösung des Chlorammoniums, die das kleinste specifische Gewicht hat, aus.

Diesen Satz hat nun Bender[1]) für Lösungen, die bis zu höchstens 4 Aequivalente Salz enthalten, erweitert. Nach Bender erhält man annähernd die Dichte einer beliebigen Lösung, welche μ Aequivalente im Liter erhält, wenn man zur Dichte der gleichconcentrirten Salmiaklösung die mit μ multiplicirten Moduln des Salzes hinzufügt.

Da meine übersättigten Lösungen bis zu 5 Aequivalenten Salz enthalten, so habe ich die von Valson und Bender aufgestellten Sätze an meinen Resultaten geprüft. Dabei musste ich von Lösungen ausgehen, welche auf 1 Liter Wasser ein oder mehrere Grammäquivalente Salz enthielten und die der Dichtigkeit derselben entsprechenden specifischen Gewichte gleich concentrirter Salmiaklösungen aus den gegebenen interpoliren. Die Rechnung ist eine sehr einfache, da die specifischen Gewichte der Salmiaklösungen der lösenden Wassermenge direct proportional sind.

Die zu den Berechnungen der specifischen Gewichte der Lösungen von Magnesiumsulfat, Bleinitrat und Natriumacetat nöthigen von Valson und Bender aufgestellten Moduln sind bei 18° folgende:

	Na	$\frac{1}{2}$Mg	$\frac{1}{2}$Pb	NO_3	$\frac{1}{2}SO_4$	$C_2H_3O_2$
Valson:	0,025	0,020	0,103	0,015	0,020	—
Bender:	0,0235	0,022	0,1087[2])	0,016	—	0,015

Die von mir danach berechneten specifischen Gewichte genannter Salzlösungen sind mit den direct beobachteten in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) Bender, Wied. Ann. **20.** p. 574. 1883.
2) Bei 15°.

Lösung	Berechnetes spec. Gewicht	Wirkliches spec. Gewicht	Differenz
	Bei 18°	Bei 14°	
$MgSO_4 + 50\,H_2O$	1,11	1,12	— 0,01
$MgSO_4 + 15\,H_2O$	1,34	1,30	+ 0,04
$MgSO_4 + 11\,H_2O$	1,47	1,38	+ 0,09
	Bei 18°	Bei 18°	
$Pb(NO_3)_2 + 200\,H_2O$	1,07	1,07	± 0
$Pb(NO_3)_2 + 30\,H_2O$	1,47	1,48	— 0,01
$Pb(NO_3)_2 + 25\,H_2O$	1,57	1,60	— 0,03
$Pb(NO_3)_2 + 20\,H_2O$	1,69	1,67	+ 0,02
	Bei 15°	Bei 18°	
$NaC_2H_3O_2 + 50\,H_2O$	1,05	1,04	+ 0,01
$NaC_2H_3O_2 + 20\,H_2O$	1,15	1,10	+ 0,05
$NaC_2H_3O_2 + 15\,H_2O$	1,20	1,13	+ 0,07
$NaC_2H_3O_2 + 10\,H_2O$	1,30	1,17	+ 0,13

Die Differenzen sind, abgesehen von dem Einfluss der Temperatur, so gering, dass die Uebereinstimmung, soweit sie überhaupt zu erwarten war, wohl erreicht ist. Das essigsaure Natron zeigt auch hier in den concentrirtesten Lösungen ein etwas abweichendes Verhalten.

Für die specifischen Wärmen ergaben sich Resultate, die in analoger Weise, wie es mit den specifischen Gewichten geschehen ist, in Tabelle II zusammengestellt sind. Darin ist c' eine specifische Wärme, wie sie sich aus den Gewichtsmengen und specifischen Wärmen der Bestandtheile der Lösung nach der Regnault'schen Gleichung berechnen lässt:

$$c' = \frac{p \,.\, k + p_1\, k_1}{p + p_1},$$

wenn die Gewichtsmengen von Salz und Lösungsmittel mit p und p_1, ihre specifischen Wärmen entsprechend mit k und k_1 bezeichnet werden.

Columne G der Tabelle II enthält die Molecularwärme der Lösung w. Dieselbe ist gleich dem Product des Moleculargewichts der Lösung und ihrer specifischen Wärme:

$$w = (M + 18\,n) \,.\, c.$$

Columne H zeigt den Ueberschuss der Molecularwärme des Lösungsmolecüls über diejenige der in Lösung auf 1 Mol. Salz kommenden n Wassermolecüle.

Trägt man die jeweils verwendete Anzahl Wassermolecüle (n) als Abscissen, die zugehörigen Molecularwärmen der Lösung als Ordinaten auf, so erhält man die in beigegebener Tafel Fig. 1 mit I, II, III . . . bezeichneten Curven. Sie lassen sich meist durch eine lineare Gleichung ausdrücken. Diese Gleichungen habe ich den einzelnen Abschnitten der Tabelle angefügt, die Werthe der Molecularwärmen w' daraus berechnet und sammt ihren Differenzen gegenüber den wahren Molecularwärmen in Columne I und K eingetragen. In Columne L endlich ist angegeben, ob die Molecularwärme der Lösung grösser oder kleiner ist als die Summe S der Molecularwärmen $w_1 + w_2$ der Bestandtheile.

Die Bedeutung der übrigen Colonnen ist leicht ersichtlich.

Tabelle II.

Formel, Molecülargewicht. Spec. Wärme b des festen wasserfr. Salzes	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung	n	Beobachtete spec. Wärme c	Berechnete spec. Wärme c'	$\frac{c}{c'}$	Molecularwärme w	Differenz gegen nH_2O α	Molecularwärme w' nach der Interpol.-Formel	$w' - w$	Bemerkungen
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*	*L*
$MgSO_4$	11,8	50	0,857	0,909	0,943	874	−26	886	+12	
$M = 120$	27,0	18	0,730	0,791	0,923	324	± 0	324	± 0	
$b = 0{,}225$	29,4	16	0,709	0,772	0,918	289	+ 1	289	± 0	
(Pape)	30,8	15	0,697	0,762	0,915	272	+ 2	272	± 0	$w < S$
	33,9	13	0,669	0,737	0,908	237	+ 3	237	± 0	
	35,7	12	0,652	0,723	0,902	219	+ 3	219	± 0	
	37,7	11	0,633	0,708	0,894	201	+ 3	201	± 0	

$w' = 17{,}86\,n + 8{,}338$. $(18 \geqq n \geqq 11.)$

Bemerkungen. Thomsen und Marignac haben die specifische Wärme der Lösung $MgSO_4$ + 20, 50, 100, 200 H_2O bestimmt.

$KClO_3$	6,37	100	0,915	0,949	0,964	1760	−40	1760	± 0	
$M = 122{,}5$	10,19	60	0,869	0,918	0,947	1045	−35	1048	+ 3	
$b = 0{,}194$	11,98	50	0,847	0,903	0,938	867	−33	870	+ 3	
(Kopp)	14,54	40	0,819	0,883	0,927	690	−30	692	+ 2	$w < S$
	18,49	30	0,778	0,851	0,914	515	−25	514	− 1	
	25,39	20	0,715	0,795	0,899	345	−15	336	− 9	

$w' = 17{,}8\,n - 20$. $(100 \geqq n \geqq 20.)$

$Pb(NO_3)_2$	8,4	200	0,919	0,925	0,993	3612	+12	—	—	
$M = 331$	37,9	30	0,646	0,662	0,976	562	+22	562	± 0	
$b = 0{,}11$	42,3	25	0,603	0,624	0,966	471	+21	471	± 0	$w < s$
(Kopp)	47,8	20	0,569	0,574	0,992	393	+33	393	± 0	

$w' = 0{,}268\,n^2 + 3{,}54\,n + 214{,}9.$

Formel, Molecular-gewicht, Spec. Wärme b des festen wasserfr. Salzes	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung	n	Beobachtete spec. Wärme c	Ber. eluete spec. Wärme c'	$\frac{c}{c'}$	Molecularwärme w	Differenz gegen nH_2O α	Molecularwärme w' nach der Interpol.-Formel	$w' - w$	Bemerkungen.
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*	*L*
$NaC_2H_3O_2$	8,35	50	0,938	0,942	0,996	921	+21	919	− 2	$w <$
$M = 82$	18,55	20	0,870	0,871	0,999	385	+25	391	+ 6	
$b = 0{,}303$	23,30	15	0,855	0,837	1,045	301	+31	303	+ 2	$w >$
(Gerlach)	31,30	10	0,818	0,782	1,046	214	+34	215	+ 1	

$$w' = 17{,}6\, n + 39.$$

Bemerkungen. Marignac und Thomsen haben Lösungen mit 20, 50, 100, 200 H_2O auf ihre specifische Wärme untersucht.

	5,85	212	0,942	0,954	0,988	3819	+ 3	3782	−37
$NH_4Al(SO_4)_2$	10,52	112	0,901	0,917	0,983	2030	+14	2022	− 8
	12,52	92	0,883	0,907	0,974	1672	+16	1680	+ 8
$M = 237$	15,46	72	0,858	0,878	0,977	1316	+20	1318	+ 2
	20,21	52	0,821	0,841	0,977	963	+27	966	+ 3
$b = ?$	29,15	32	0,752	0,770	0,972	611	+35	614	+ 3
	37,44	22	0,691	0,705	0,981	437	+41	438	+ 1

$$w' = 17{,}6\, n + 50{,}2.$$

Bemerkungen. Der berechneten specifischen Wärme c' ist die aus der Interpolationsformel berechnete specifische Wärme des geschmolzenen Alauns 0,212 zu Grunde gelegt.

	6,33	212	0,943	0,954	0,989	3842	+26	3791	−51
$KAl(SO_4)_2$	11,35	112	0,902	0,917	0,983	2051	+35	2036	−15
	13,48	92	0,885	0,902	0,982	1693	+37	1685	− 8
$M = 258$	16,60	72	0,860	0,879	0,979	1336	+40	1334	− 2
	21,61	52	0,822	0,843	0,976	981	+45	983	+ 2
$b = ?$	30,94	32	0,757	0,775	0,977	631	+55	632	+ 1
	39,45	22	0,714	0,713	1,000	467	+71	456	−11

$$w' = 17{,}55\, n + 70.$$

Bemerkungen. Zur Berechnung der specifischen Wärme c' dient gleichfalls die aus der Formel berechnete specifische Wärme des geschmolzenen Alauns = 0,271.

Betrachtet man die Resultate im allgemeinen, so findet man:

1. Die gefundene specifische Wärme ist auch bei diesen äusserst concentrirten Lösungen stets kleiner als die berechnete, wie das schon Person[1]) bei verdünnten Lösungen beobachtet.

1) Person, Ann. de chim. et de phys. **3.** p. 33. 1851.

2. Auch der Regnault'sche Satz, dass die specifischen Wärmen mit zunehmender Dichtigkeit kleiner werden, besteht für übersättigte Salzlösungen fort.

3. Die von früheren Autoren ausnahmslos constatirte Thatsache, dass die Molecularwärme der Lösung geringer ist als die Summe der Molecularwärmen der Bestandtheile, erleidet bei den stärker übersättigten Natriumacetatlösungen eine Ausnahme.

4. Die grosse Aehnlichkeit der Curven der Molecularvolumina und der Molecularwärmen, die ausnahmslos durch parallele Verschiebung in einander übergehen, — wie sie auch Gerlach[1]) einmal gegenseitige Spiegelbilder genannt hat —, zeigt den innigen Zusammenhang dieser Eigenschaften der Lösungen selbst in den stärksten Concentrationen, wie ja diese gegenseitige Abhängkeit von spec. Wärme und spec. Gewicht für verdünnte Lösungen längst constatirt ist.[2])

5. Das Salz ist nach der Ansicht der meisten Physiker[3]) in den Lösungen locker an Wassermolecüle gebunden, und die zugeführte Wärmemenge wird zum Theil zur Aufhebung dieser Verbindung d. h. zur Verwandlung von Krystallwasser in Lösungswasser verbraucht. Wie Pagliani zeigt, ist der Hydratationsgrad des Salzes nicht blos von der Natur desselben und der Concentration der Lösung, sondern auch von der Temperatur abhängig, sodass für diejenigen Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit einer bestimmten Zahl Wassermolecüle krystallisiren, der Hydratationsgrad wenigstens für mässig verdünnte Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur durch diese Zahl gegeben ist. Ich habe nun allerdings die Temperatur nicht varriirt, Pagliani auch nur in sehr engen Grenzen; bei der starken Aenderung der Concentration aber gelange ich zu der schon von anderen Autoren[4]) gemachten Annahme, dass die Aenderung der Concentration Dissociation in den Lösungen

1) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie. **26.** p. 494. 1887.

2) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie. **27.** p. 354. 1888.

3) Pagliani, Atti della R. Acc. delle Sc. **16.** p. 17. 1881; Beibl. **6.** p. 16. 1882.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **18.** p. 608. 1885. Favre und Valson, Compt. rend. **77.** p. 577. 1873. De Coppet, Ann. de chim. et de phys. (4) **23.** p. 386. 1871. Wagner, Wied. Ann. **18.** p. 286. 1883.

hervorruft. Denn, während Pagliani beispielsweise für Bittersalzlösungen die Molecularwärmen durch die Gleichung darstellt:

$$w = 100 + 18\,(n - 7)$$

innerhalb der Grenzen:

$$35 < n < 200$$

also annimmt, dass sich in diesen schwächeren Lösungen um 1 Molecül Salz 7 Wassermolecüle gruppiren, komme ich, wenn ich meine Gleichung:

$$w' = 17{,}86\,n + 8{,}338$$

in der abgerundeten Form schreibe:

$$w' = 18\,n + 100 - 90$$

oder:

$$w' = 100 + 18\,(n - 5)$$

zu der Vermutung, dass in den von mir untersuchten concentrirteren Bittersalzlösungen das Hydrat 5 Molecüle Wasser enthält für:

$$11 < n < 18.$$

Es dürfte demnach der Schluss gerechtfertigt sein, dass in Magnesiumsulfatlösungen sich 7, 6 und 5 Wassermolecüle um das Salzmolecül gruppiren, je nachdem das Salzmolecül in 200 bis 35, 35 bis 18, 18 bis 11 Wassermolecülen gelöst ist. Ich habe die Molecularwärmen unter dieser Annahme aus der Gleichung

$$w' = 100 + 18\,.\,(n - 5)$$

berechnet und vergleichshalber mit den experimentell gefundenen in folgender Tabelle zusammengestellt. Die daraus sich ergebende Differenz ist vielleicht, wie dies Volkmann[1]) für einige Salze nachgewiesen hat, auf die Existenz von wasserfreiem Salz neben dem Hydrat zurückzuführen.

n	Wahre Molecular-wärme w	Berechnete Molecular-wärme w'	$w' - w$
18	324	334	+10
16	289	298	+ 9
15	272	280	+ 8
13	237	244	+ 7
12	219	226	+ 7
11	201	208	+ 7

$$w' = 100 + 18\,.\,(n - 5)$$

1) Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 353. 1882.

Für diejenigen Wärmemengen, welche beim Lösungsvorgang frei, bezw. absorbirt werden, habe ich in der Einleitung eine Erläuterung der Methode gegeben, nach welcher diese Wärmetönungen der concentrirten Salzlösungen indirect gefunden werden können. Ich lege nun durch ein Zahlenbeispiel die Art der Rechnung klar:

Eine übersättigte Lösung von Magnesiumsulfat, die 20 Wasser enthielt, wurde mit 30 Wasser verdünnt und dabei das Freiwerden von:

$$V = + 181$$

Grammcalorien beobachtet. Ergab sich nun als Lösungswärme von 1 Magnesiumsulfat in 50 Wasser:

$$L_1 = + 5287,$$

so war durch Differenz:

$$L = L_1 - V = + 5106$$

die Lösungswärme von 1 Magnesiumsulfat in 20 Wasser bestimmt.

Die auf diese Weise berechneten Wärmetönungen sind in Tabelle III zusammengestellt. Darin enthält Columne A den Namen des Salzes S, von welchem 1 Molecül gelöst ist; B die Zahl der lösenden Wassermolecüle; C die auf 100 Gewichtstheile Lösung kommende Gewichtsmenge freien Salzes; D die Zahl der Wassermolecüle σ, welche mit 1 Mol. Salz immer die gleich verdünnte Lösung als Endresultat ergab; E die Verdünnungswärme V der übersättigten Lösung, wenn sie mit $(\sigma - n)$ Wasser verdünnt wurde;[1]) F die Lösungswärme L von 1 Molecül Salz in n Wasser; G die beobachtete specifische Wärme der Lösung; H das beobachtete specifische Gewicht der Lösung.

1) Dieselbe ist zugleich für $n = \sigma$ die Lösungswärme von 1 Molecül Salz in $\sigma = n$ Wasser.

Tabelle III.

Salz S	n	% Salz	σ	$\frac{[S+nH_2O]+(\sigma-n)H_2O}{V}$	$\frac{S+nH_2O}{L}$	c	s
A	B	C	D	E	F	G	H
	50	11,8		$L_1 = +5287$	+ 5287	0,857	1,1253
$MgSO_4$	20	25,0		+ 181	+ 5106	0,740	1,2468
	18	27,0		+ 246	+ 5041	0,730	1,2657
120	16	29,4	50	+ 300	+ 4987	0,709	1,2877
	15	30,8		+ 345	+ 4942	0,697	1,3024
16—17°	13	33,9		+ 514	+ 4773	0,669	1,3375
	12	35,7		+ 563	+ 4724	0,652	1,3598
	11	37,7		+ 670	+ 4617	0,633	1,3845
	100	6,37		$L_1 = -6820$	— 6820	0,915	1,0418
$KClO_3$	60	10,19		— 363	— 6457	0,869	1,0676
	50	11,98	100	— 403	— 6417	0,847	1,0795
122,5	40	14,54		— 537	— 6283	0,819	1,0970
20°	30	18,49		— 654	— 6166	0,778	1,1250
	20	25,39		— 812	— 6008	0,715	1,1777
$Pb(NO_3)_2$	200	8,4		$L_1 = -7104$	— 7104	0,919	1,0771
	30	37,9	200	—2600	— 4504	0,646	1,4854
331	25	42,3		—2858	— 4246	0,603	1,6045
14—15°	20	47,8		—3018	— 4086	0,569	1,6663
$NaC_2H_3O_2$	47	8,35		$L_1 = -4794$	— 4794	0,938	1,0442
$+3H_2O$	17	18,55	47	+ 132	— 4926	0,870	1,0985
136	12	23,30		+ 174	— 4968	0,855	1,1316
21°	7	31,30		+ 428	— 5222	0,818	1,1718
	200	5,85		$L_1 = -7994$	— 7994	0,942	1,0570
$NH_4Al(SO_4)_2$	100	10,52		+ 132	— 8126	0,901	1,0981
$+12H_2O$	80	12,52		+ 208	— 8202	0,883	1,1184
	60	15,46	200	+ 283	— 8277	0,858	1,1494
453	40	20,21		+ 478	— 8472	0,821	1,2010
20°	20	29,15		+1089	— 9083	0,752	1,3012
	10	37,44		+2633	—10627	0,691	1,3898
	200	6,33		$L_1 = -3600$	— 3600	0,943	1,0650
$KAl(SO_4)_2$	100	11,35		÷ 67	— 3667	0,902	1,1204
$+12H_2O$	80	13,48		+ 121	— 3721	0,885	1,1448
	60	16,60	200	+ 158	— 3758	0,860	1,1826
474	40	21,61		+ 394	— 3994	0,822	1,2437
20°	20	30,94		+ 886	— 4486	0,757	1,3476
	10	39,45		+4154	— 7754	0,714	1,4357

Aus vorstehender Tabelle und Fig. 3 ergeben sich folgende Sätze:

1) Die Lösungswärmen nehmen mit der Wassermenge ab, wenn wasserfreie Salze gelöst werden.[1] Dabei ist es gleich-

1) Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **33.** p. 437. 1851. Winkelmann, Pogg. Ann. **149.** 5. p. 1. 1873.

gültig, ob das Salz wasserfrei krystallisirt oder vor der Lösung entwässert war.

2) Die Lösungswärmen nehmen mit abnehmender Wassermenge zu, wenn Salze, welche mit Krystallwasser krystallisiren, gelöst werden.

3) Die wasserfrei krystallisirenden Salze zeigen negative Verdünnungswärmen.

4) Die mit Wasser krystallisirenden Salze zeigen positive Verdünnungswärmen, gleichviel, ob sie mit oder ohne Krystallwasser bereits gelöst waren.

Eine Scheidung der Salze in solche mit positiver und solche mit negativer Lösungswärme vorzunehmen, dazu bietet die Tabelle keine Anhaltspunkte. Der Lösungsprocess ist ein sehr complicirter Vorgang, bei welchem, durch verschiedene Umstände bedingt, theils positive, theils negative Wärmemengen auftreten. Je nachdem die einen oder die anderen überwiegen, wird das Gesammtresultat positiv oder negativ.

Diese einzelnen Vorgänge, wie sie Gerlach[1]) so übersichtlich, als es bis jetzt möglich ist, zusammengestellt, lassen bei Betrachtung vorliegender Resultate folgende weitere Schlüsse zu:

5) Bei der Lösung entwässerter Salze findet eine Anziehung des gelösten Salzes zum Wasser statt; bei dieser Wasseraufnahme des Salzes concentrirt sich die Lösung, was eine Temperaturerhöhung zur Folge hat. Diese überwiegt die Temperaturerniedrigung, welche durch die beim Uebergang des Salzes aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand eintretende Wärmeabsorption und die bei vorkommendem chemischen Process verbrauchte Wärme hervorgerufen wird.

6) Da bei der Lösung der übrigen Salze negative Lösungswärmen beobachtet wurden, ist anzunehmen, dass die beim Uebergang des Salzes vom festen zum flüssigen Zustand verbrauchte Wärme den Hauptbestandtheil an dem Gesammtresultate der Lösungswärme ausmacht.

7) Da die Molecularwärmen der Lösungen von Magnesiumsulfat, Kaliumchlorat und Bleinitrat, wie auch der weniger concentrirten Natriumacetatlösungen geringer sind, als die je-

1) Gerlach, Zeitschr. für analyt. Chemie. **27.** p. 354. 1888.

weiligen Summen der Molecularwärmen der Bestandtheile vor dem Acte der Lösung, muss in diesen Fällen Wärme frei werden.

8) In den höheren Concentrationen der Natriumacetatlösungen zeigt sich die umgekehrte Erscheinung.

9) Die beiden Alaunlösungen zeigen eine solche rapide Steigerung der positiven Verdünnungswärmen, dass ausser den genannten Einflüssen noch andere Ursachen bei der Verdünnung der concentrirten Lösungen als mitwirkend gedacht werden müssen. Rüdorff hat neuerdings die Doppelsalze hinsichtlich der Dissociation untersucht und gefunden, dass die Dissociation in gesättigten Lösungen stark abnimmt.

Auch Ingenhoes[1]) constatirt bei verdünnten Lösungen Zersetzung, bei concentrirten Doppelsalzbildung, wie auch Hittorf[2]) schliesst, dass mit der Vermehrung des Lösungswassers die Zersetzung in die beiden einfachen Salze fortschreitet. Endlich fand auch E. Klein[3]) durch Versuche über das electrische Leitungsvermögen, dass die Zersetzung mit der Verdünnung steigt. Der Zerfall der Doppelsalze bei Verdünnung der stark übersättigten Lösung würde nur eine bedeutende Wärmeabsorption zur Folge haben. Ich habe nun bei der Verdünnung der concentrirtesten Alaunlösungen beträchtliche Wärmeentwickelung beobachtet. Um diese Gegensätze in Einklang zu bringen, wäre man zu der Annahme gezwungen, dass die bei der Wasseraufnahme durch den Stoss der Molecüle hervorgerufene Temperaturerhöhung, die durch die Dissociation bedingte Temperaturerniedrigung bedeutend übersteigt. Diese Begründung des Auftretens der positiven Wärmetönung scheint mir nicht ausreichend. Es wird vielmehr, da, wie die Curven L_5 und L_6 zeigen, der Wärmeverbrauch bei dem Lösungsprocess viel rascher zunimmt, als die Concentration wächst, anzunehmen sein, dass auch in den stärksten Concentrationen wenigstens partielle Zersetzung stattfindet. Da aber die bei der Herstellung der übersättigten Lösung zugeführte grosse Wärmemenge die Dissociation noch begünstigte, so

1) Ingenhoes, Chem. Ber. **12.** p. 1678—1684. 1879; Beibl. **4.** p. 231. 1888.

2) Hittorf, Pogg. Ann. **106.** p. 525. 1879.

3) E. Klein, Wied. Ann. **27.** p. 151. 1886.

scheinen die getrennten Salzmolecüle bei Temperaturerniedrigung sich in einer Art labilen Gleichgewichts zu befinden, das sofort gestört wird, wenn weitere Quantitäten des Lösungsmittels in die Lösung eindringen. Die Folge wird sein, dass beim Zusammentreffen der dissociirten Salzmolecüle die bei der Verdünnung beobachteten positiven Wärmetönungen auftreten.

Die wichtigste Grundlage aber zur Beurtheilung des Zustandes, in welchem sich das Salz in Lösung befindet, ob insbesondere das Salz als Hydrat oder als Anhydrid in der Lösung enthalten ist, bietet das Verhältniss des beobachteten Molecularvolumens zu dem hypothetischen Gesammtvolumen, d. h. zu dem Volumen der Lösung, das aus demjenigen der Bestandtheile, Salz und Wasser, unter der Annahme, dass keine Contraction stattfindet, berechnet werden kann.

Wie nun Herr Professor E. Wiedemann[1]) gezeigt hat, dass das Salz nicht mit der ihm im freien Zustande eigenthümlichen specifischen Wärme in der Lösung enthalten sein kann, so lässt sich leicht beweisen, dass das gelöste Salz allmählich auch sein specifisches Gewicht ändert.

Angenommen, Salz und Wasser treten mit den ihnen im freien Zustande zukommenden specifischen Gewichten γ und 1 in die Lösung ein, und x Volumtheile Salz seien mit 1 Volumtheil Wasser in dem Volumen $x + 1$ Lösung vorhanden, deren specifisches Gewicht $s = 1 + q$ sei, so besteht die Gleichung:

$$(x + 1)(1 + q) = x.\gamma + 1$$

oder:

$$\gamma = 1 + \varphi.\frac{x+1}{x}.$$

Soll γ also constant bleiben, so müsste q proportional mit $\frac{x}{x+1}$ wachsen. Dass dies nicht der Fall ist, zeigen die in folgender Tabelle beispielsweise für das Magnesiumsulfat zusammengestellten Werthe von γ.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **18.** p. 608. 1885.

n	Gewichtstheile Salz in 1 Gewichtstheil Wasser	Volumentheile Salz in 1 Volumentheil Wasser	Specifisches Gewicht s der Lösung	φ	$\varphi \cdot \frac{1+x}{x}$	γ	$18 n \varphi$	$18 n \varphi \frac{a}{a-s}$
A	B	C	D	E	F	G	H	I
50	2,40	6,36	1,1253	0,1253	0,1450	1,1450	112,77	196,0
18	6,67	17,67	1,2657	0,2657	0,2800	1,2800	86,09	164,8
16	7,50	19,88	1,2877	0,2877	0,3007	1,3007	82,86	161,2
15	8,00	21,20	1,3024	0,3024	0,3152	1,3152	81,65	160,5
13	9,23	24,46	1,3375	0,3375	0,3514	1,3514	78,98	159,4
12	10,00	26,50	1,3598	0,3598	0,3713	1,3713	77,72	159,6
11	10,91	29,15	1,3845	0,3845	0,3950	1,3950	76,13	159,4

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass das specifische Gewicht des Salzes in den Lösungen um so grösser ist, je concentrirter dieselben sind. Demnach muss die die concentrirteste Lösung, das reine, geschmolzene Salz, eine grössere Dichte zeigen, als das feste Salz, was mit meinen directen Beobachtungen übereinstimmt.

Ob ferner das Molecularvolumen der wässerigen Salzlösungen:

$$\frac{M + 18 n}{s}$$

kleiner oder grösser ist als das Volumen des Lösungsmittels, ergibt uns die Gleichung

$$18 n + \beta = \frac{M + 18 n}{1 + \varphi},$$

in welcher:

$$\beta = \frac{M - 18 n}{1 + \varphi}$$

die in Tabelle I Colonne *I* enthaltenen Werthe dieser Differenz angibt. Diese Differenz β wird zu Null, wenn:

$$18 n \varphi = M.$$

Der Unterschied des beobachteten Molecularvolumens gegen das hypothetische Gesammtvolumen der Lösung:

$$\beta_1 = \frac{M + 18 n}{s} - \left[18 n + \frac{M}{a} \right]$$

wird Null für:

$$M = 18 n . a . \frac{s - 1}{a - s}$$

oder:

$$M = 18 n \varphi . \frac{a}{a - s}.$$

Aus diesen in vorstehender Tabelle eingesetzten Werthen von $18\,n\,q$ und $18\,n\,q\,.\,a'a - s$ ergeben sich für das Magnesiumsulfat folgende Resultate:

1. Der Zustand, in welchem das Molecularvolumen der Lösung dasjenige des Lösungsmittels ist, ist bei einer Lösung von 1 $MgSO_4$ in 50 H_2O nahezu erreicht; bei wachsender Verdünnung wird die Aenderung β negativ.

2. Das Molecularvolumen differirt von dem hypothetischen Gesammtvolumen um eine Grösse, welche sich mit wachsender Concentration einer Grenze nähert.

Um das Verhalten des Salzes hinsichtlich seiner specifischen Wärme in die Lösungen zu verfolgen, erlaube ich mir, die theoretische Betrachtungsweise des Hrn. Prof. E. Wiedemann[1]) auf die Resultate, wie sie sich bei der Untersuchung des Magnesiumsulfates ergeben haben, anzuwenden:

Unter der Annahme, dass Salz und Wasser mit den ihnen im freien Zustande zukommenden specifischen Wärmen γ ($\gamma < 1$) und 1 in die Lösung eingetreten, und x Gewichtstheile Salz mit 1 Gewichtstheil Wasser in Lösung vorhanden sind, kommt man zu der Gleichung: $c\,.\,(1 + x) = 1 + \gamma\,.\,x$ welche, da: $c = 1 - \delta$ übergeht in: $(1 - \delta)\,(1 + x) = 1 + \gamma\,.\,x$, woraus folgt: $\gamma = 1 - \delta\,.\,x + 1/x$.

Diese Werthe von $\delta\,.\,x/+1$ x und γ habe ich für Magnesiumsulfat berechnet und in folgende Tabelle aufgenommen, um zu zeigen, dass δ nicht proportional mit $x/x+1$ wächst, — eine Forderung, die für ein constantes γ erfüllt sein müsste.

n	Gewichtstheile Salz in 1 Gewichtstheil Wasser	Specif. Wärme der Lösung c	$\delta = 1 - c$	$\delta \cdot \frac{x+1}{x}$	$\gamma = 1 - \delta \cdot \frac{x+1}{x}$	$\delta\,(M + 18\,n)$	$\frac{18\,n\,.\,\delta}{c - b}$
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
50	2,40	0,857	0,143	0,203	0,797	145,86	203,64
18	6,67	0,730	0,270	0,311	0,689	119,88	173,23
16	7,50	0,709	0,291	0,330	0,670	118,73	173,15
15	8,00	0,697	0,303	0,341	0,659	118,17	173,32
13	9,23	0,669	0,331	0,367	0,633	117,17	174,45
12	10,00	0,652	0,348	0,383	0,617	116,93	176,04
11	10,91	0,633	0,367	0,401	0,599	116,71	178,11

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **18.** p. 608. 1885.

Zunächst ergibt sich aus Colonne F, dass die specifische Wärme des Salzes in der Lösung kleiner wird, wenn die Concentration wächst. Da ferner der Unterschied der Molecularwärme der Lösung gegen diejenige der lösenden Wassermenge:

$$\alpha = (1 - \delta)\,(M + 18n) - 18n$$

oder:

$$\alpha = M - \delta\,(M + 18n)$$

mit abnehmender Concentration kleiner wird, wie auch Colonne H in Tabelle II zeigt, und δ langsamer abnimmt, als n wächst, so ist dieser Unterschied für concentrirtere Lösungen positiv, für verdünntere negativ. Für $M = \delta\,(M + 18n)$ besitzt die Lösung demnach die gleiche Molecularwärme wie das in Lösung befindliche Wasser. Es ist nach obiger Tabelle die Lösung $MgSO_4 + 18H_2O$.

Wollte man endlich die Forderung stellen, dass die Molecularwärme der Lösung gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile werde, so wäre die Gleichung zu befriedigen:

$$(M + 18n).c = 18n + M.b,$$

worin b die specifische Wärme des wasserfreien Magnesiumsulfates 0,225 bedeutete. Daraus würde sich ergeben:

$$M = \frac{18n\delta}{c - b}$$

eine Forderung, welche für Magnesiumsulfatlösungen nicht erfüllbar ist, wie obige Tabelle Columne H zeigt.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu derselben, wie auch für die stets bereitwilligst gewährte Unterstützung, die er mir während deren Ausführung hat zu Theil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, 21. November 1888.

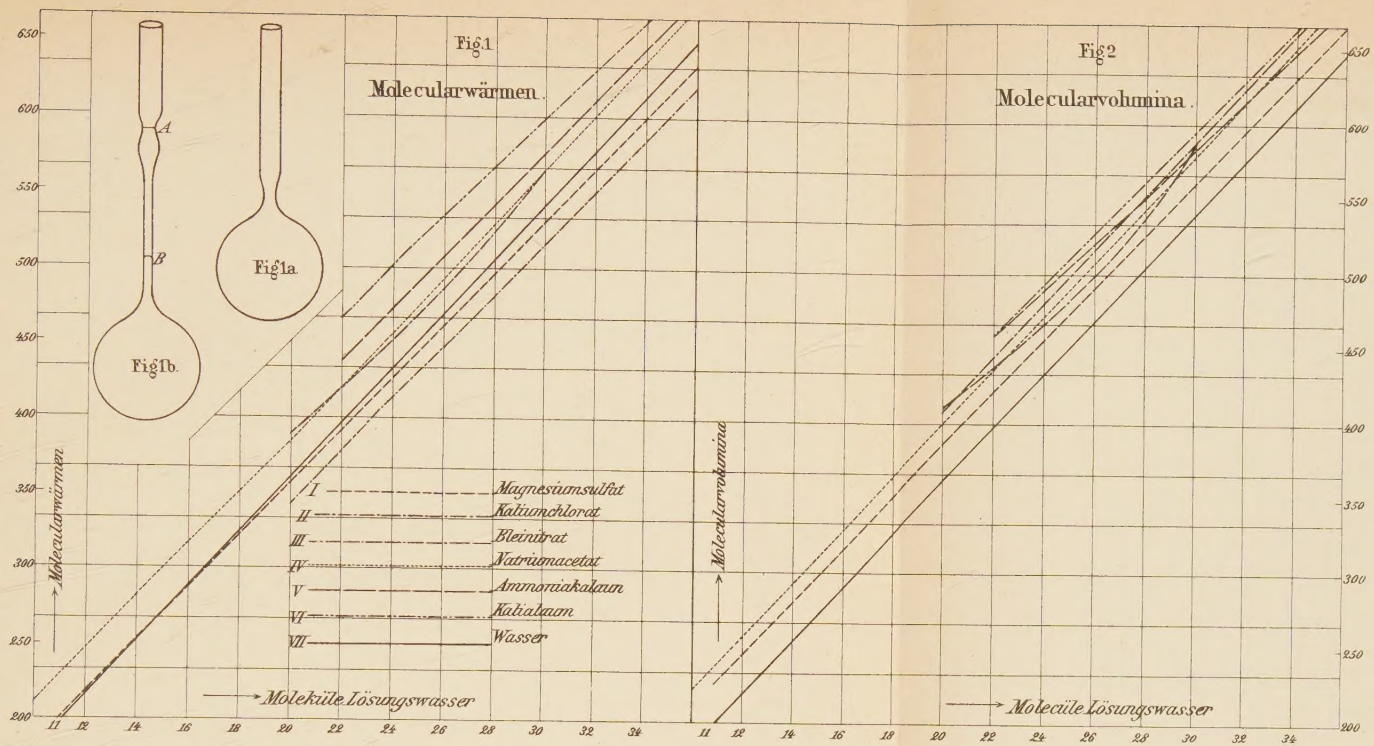
Fig1.
Molecularwärmen.
A
B
Fig1a.
Fig1b.
Molecularwärmen
I Magnesiumsulfat
II Kaliumchlorat
III Bleinitrat
IV Natriumacetat
V Ammoniakalaun
VI Kalialaun
VII Wasser
Molekülе Lösungswasser
Fig2
Molecularvolumina.
Molecularvolumina
Molecüle Lösungswasser

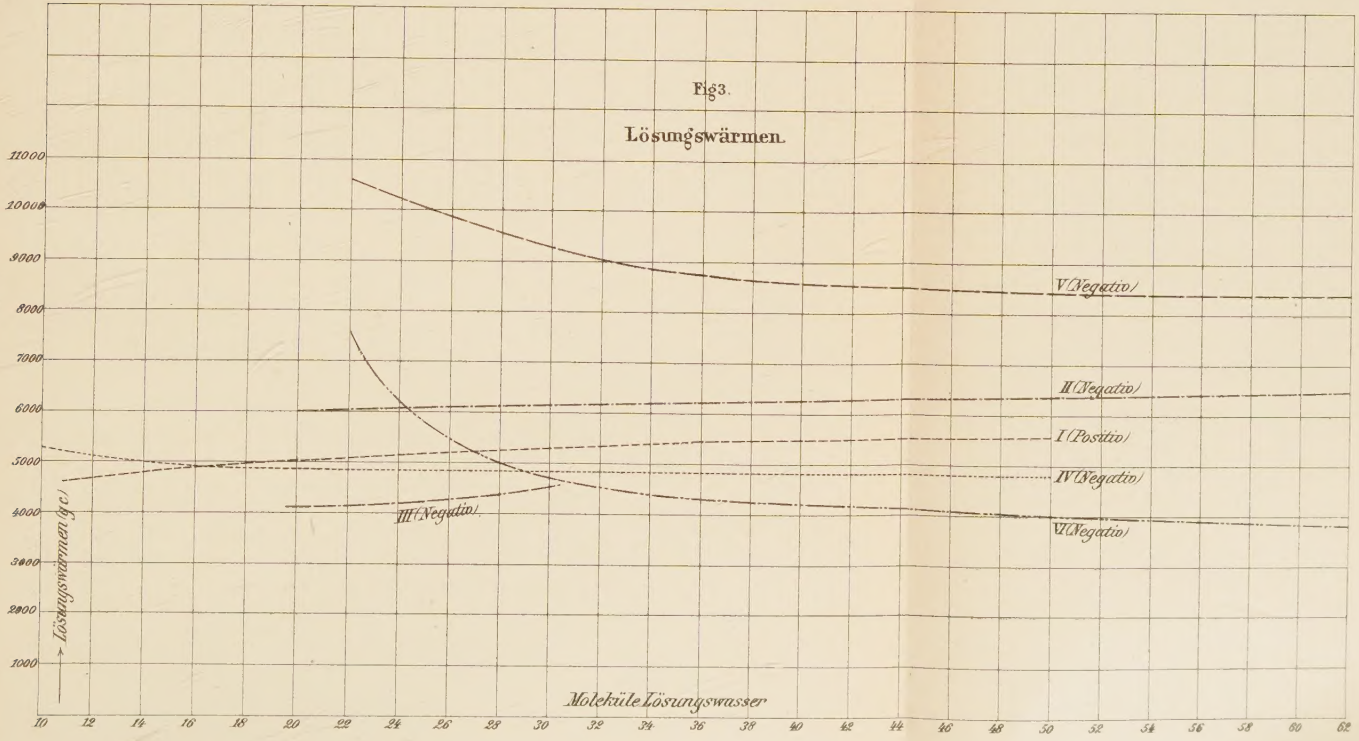
Fig3.
Lösungswärmen.
V (Negativ)
II (Negativ)
I (Positiv)
IV (Negativ)
III (Negativ)
VI (Negativ)
Lösungswärmen (g c)
Molekülе Lösungswasser